

Aqueous emulsifier-free coating composition and its use in processes for the production of multilayer coatings

Patent Number: DE4328092
Publication date: 1995-02-23
Inventor(s): GOL FRANJO DIPL CHEM DR (DE); LAEMMER GERHARD (DE); LENHARD WERNER DIPL CHEM DR (DE)
Applicant(s):: HERBERTS GMBH (DE)
Requested Patent: ☐ DE4328092
Application Number: DE19934328092 19930820
Priority Number(s): DE19934328092 19930820
IPC Classification: C09D175/04 ; C09D167/00 ; C09D133/00 ; C09D5/02 ; C09D5/38 ; C09D17/00 ; C09D167/06 ; C09D167/08 ; C09D5/28 ; C09D5/36 ; C09D7/02 ; C09D7/06 ; C09D7/12 ; C08G18/42 ; C08G18/80 ; B05D7/02 ; B05D7/16 ; C09C1/00 ; C09C1/62
EC Classification: C08G18/08B6C, C08G18/80B7, C09D175/06
Equivalents:

Abstract

Aqueous, emulsifier-free coating composition which is suitable in particular for the production of basecoat layers of multilayer coatings and has a solids content of from 10 to 50% by weight and an organic solvent content of below 20% by weight, and which comprises as binder a combination of: A) from 50 to 100% by weight of one or more water-thinnable binders, at least 50% by weight of which (based on the weight of solids of the resins of component A) comprise one or more water-thinnable polyester-urethane resins and/or alkyd-urethane resins having an acid number of from 10 to 100 and a hydroxyl number of up to 150, the remainder comprising one or more water-thinnable (meth)acrylic copolymers, polyurethane resins and/or polyester resins, the resins in each case being present in a form in which they are partially or completely neutralised with bases, with B) from 50 to 100% by weight of one or more crosslinking agents for the resins of component A), at least 50% by weight of which crosslinking agents (based on the weight of solids of the crosslinking agents of component B) comprise one or more water-insoluble amino resins, the remainder comprising one or more blocked polyisocyanates, and containing one or more pigments and, if desired, additives which are conventional in the paints and surface coatings, the weight ratio of pigments to binders being from 0.03 : 1 to 3 : 1.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

Offenlegungsschrift
DE 43 28 092 A 1

21 Aktenzeichen: P 43 28 092.7
22 Anmeldetag: 20. 8. 93
43 Offenlegungstag: 23. 2. 95

51 Int. Cl.⁶:
C 09 D 175/04
C 09 D 167/00
C 09 D 133/00
C 09 D 5/02
C 09 D 5/38
// (C09D 175/06,
161:20)C09D 17/00,
167/06,167/08,5/28,
5/36,7/02,7/06,7/12,
C08G 18/42,18/80,
B05D 7/02,7/16,C09C
1/00,1/62

DE 43 28 092 A 1

71 Anmelder:
Herberts GmbH, 42285 Wuppertal, DE

74 Vertreter:
Türk, D., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Gille, C., Dipl.-Ing.;
Hrabal, U., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Laifert, E.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 40593
Düsseldorf

72 Erfinder:
Gol, Franjo, Dipl.-Chem. Dr., 51373 Leverkusen, DE;
Lämmer, Gerhard, 42113 Wuppertal, DE; Lenhard,
Werner, Dipl.-Chem. Dr., 42289 Wuppertal, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Emulgatorfreies wäßriges Überzugsmittel und dessen Verwendung bei Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen

57 Emulgatorfreies, insbesondere zur Herstellung von Basis-lackschichten von Mehrschichtlackierungen geeignetes, wäßriges Überzugsmittel, mit einem Festkörpergehalt von 10 bis 50 Gew.-% und einem Gehalt an organischen Lösemit-teln unter 20 Gew.-%, enthaltend als Bindemittel eine Kombination von:
A) 50 bis 100 Gew.-% eines oder mehrerer wasserverdün-nbarer Bindemittel, bei denen es sich zumindest zu 50 Gew.-% (bezogen auf das Festkörpergewicht der Harze der Komponente A) um ein oder mehrere wasserverdünnbare Polyesterurethanharze und/oder Alkydurethanharze mit ei-ner Säurezahl von 10 bis 100 und einer Hydroxylzahl von bis zu 150, und beim Rest um ein oder mehrere wasserverdün-nbare (Meth)acrycopolymere, Polyurethanharze und/oder Po-lyesterharze handelt,
wobei die Harze jeweils in mit Basen teilweise oder vollstän-dig neutralisierter Form vorliegen, mit
B) 50 bis 0 Gew.-% eines oder mehrerer Vernetzer für die Harze der Komponente A), bei denen es sich zumindest zu 50 Gew.-% (bezogen auf das Festkörpergewicht der Vernet-zer der Komponente B) um ein oder mehrere wasserunlösli-che Aminoplastharze und beim Rest um ein oder mehrere blockierte Polyisocyanate handelt,
sowie mit einem Gehalt an einem oder mehreren Pigmenten und gegebenenfalls lacküblichen Additiven, wobei das Ge-wichtsverhältnis von Pigmenten zu Bindemitteln bei 0,03 : 1 bis 3 : 1 liegt.

DE 43 28 092 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Beschreibung

Die Erfindung betrifft emulgatorfreie wäßrige Überzugsmittel, sowie deren Einsatz bei der Herstellung von Basislackschichten bei Mehrschichtlackierungen. Die Überzugsmittel führen zu Überzügen, insbesondere Mehrschichtlackierungen, die eine verbesserte Wetterfestigkeit, insbesondere eine verbesserte Feuchtraumbeständigkeit aufweisen.

Die EP-A-0 158 099 beschreibt wäßrige Metallic-Basislacke auf Basis spezieller urethanmodifizierter Polyester- und/oder Alkydharze, welche neben nicht-ionischen Emulgatoren Aluminiumbronze und wasserlösliche Aminoplastharze enthalten. Bei Verwendung dieser wäßrigen Basislacke lassen sich Mehrschichtlackierungen mit gutem Metalleffekt erzielen. Die Mehrschichtlackierungen sind jedoch hinsichtlich ihrer Feuchtraumbeständigkeit (vgl. DIN 50 017) nicht zufriedenstellend. Im Rahmen der Erfindung hat es sich gezeigt, daß es insbesondere problematisch ist, wenn die in EP-A-0 158 099 beschriebenen wäßrigen Metallic-Basislack-Formulierungen als Grundlage für die Formulierung von wäßrigen Uni-Basislacken dienen sollen. Uni-Basislacke müssen wegen ihrer oftmals geringen Deckfähigkeit in bis zur dreifachen Schichtstärke im Vergleich zu Effektbasislacken lackiert werden. Hier tritt die mangelnde Feuchtraumbeständigkeit besonders augenfällig zutage.

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung von Wasserbasislacken auf der Grundlage von Polyesterurethanharzen und/oder Alkydurethanharzen, die zu Überzügen mit verbesserter Witterungsbeständigkeit, insbesondere zu wesentlich verbesserter Feuchtraumbeständigkeit führen, insbesondere in Hinsicht auf die Notwendigkeit hoher Schichtdicken im Falle von Uni-Basislacken mit geringer Deckfähigkeit.

Es hat sich gezeigt, daß diese Aufgabe durch das den Gegenstand der Erfindung bildende emulgatorfreie wäßrige Überzugsmittel zur Herstellung von Basislackschichten bei Mehrschichtlackierungen gelöst werden kann. Das emulgatorfreie wäßrige Überzugsmittel weist einen Festkörpergehalt von 10 bis 50 Gew.-% und einen Gehalt an organischen Lösemitteln unter 20 Gew.-% auf und enthält als Bindemittel eine Kombination von:

- A) 50 bis 100 Gew.-% eines oder mehrerer wasserverdünnbarer Bindemittel, bei denen es sich zumindest zu 50 Gew.-% (bezogen auf das Festkörpergewicht der Harze der Komponente A) um ein oder mehrere wasserverdünnbare Polyesterurethanharze und/oder Alkydurethanharze mit einer Säurezahl von 10 bis 100 und einer Hydroxylzahl von bis zu 150, und beim Rest um ein oder mehrere wasserverdünnbare (Meth)acrylpolymere, Polyurethanharze und/oder Polyesterharze handelt, wobei die Harze jeweils in mit Basen teilweise oder vollständig neutralisierter Form vorliegen, mit
- B) 50 bis 0 Gew.-% eines oder mehrerer Vernetzer für die Harze der Komponente A), bei denen es sich zumindest zu 50 Gew.-% (bezogen auf das Festkörpergewicht der Vernetzer der Komponente B) um ein oder mehrere wasserunlösliche Aminoplastharze und beim Rest um ein oder mehrere blockierte Polyisocyanate handelt,

außerdem weist es einen Gehalt an einem oder mehreren Pigmenten und gegebenenfalls lacküblichen Additiven auf, wobei das Gewichtsverhältnis von Pigment zu Bindemittel plus gegebenenfalls vorhandenem Vernetzer bei 0,03:1 bis 3:1 liegt.

Bei den Bindemitteln (A) handelt es sich um mit Basen teilweise oder vollständig neutralisierte anionisch stabilisierte Harze in Form wäßriger Lösungen oder Dispersionen, beispielsweise mit einem Festkörper von 20—60, bevorzugt 30—50 Gew.-%. Die Bindemittel haben Säurezahlen von 10—100, bevorzugt unter 50, besonders bevorzugt von 15—40 mg KOH/g. Die Hydroxylzahl beträgt bis zu 150, beispielsweise zwischen 10 und 150, bevorzugt zwischen 20 und 100 mg KOH/g.

Die Polyester- und/oder Alkydurethanharze der Komponente A besitzen bevorzugt einen Gehalt an Urethangruppen (NH—CO—O) von 3 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf Festkörpergewicht.

Insbesondere besitzen die Polyesterurethanharze und Alkydurethanharze der Komponente (A) eine mittlere OH-Funktionalität pro Molekül von 2,5 bis 10, einen mittleren Kondensationsgrad pro Molekül von 10 bis 25, wobei der Kondensationsgrad die Summe der Monomerbausteine in der Kette des Polymermoleküls angibt. Die Säurezahl von bevorzugt 15—40 rührt beispielsweise her von Carboxylgruppen von im Bindemittel eingebauten 2,2-Di-(Hydroxymethyl)carbonsäuren und/oder Monohydroxycarbonsäuren. Unter Alkydurethanharzen werden hier Fettsäure-, Öl- und Isocyanatmodifizierte Polyester verstanden. Bevorzugte zur Formulierung erfindungsgemäßer Wasserbasislacke geeignete Polyesterurethanharze und Alkydurethanharze und die zu ihrer Synthese geeigneten Aufbaukomponenten wie Säurekomponenten, Alkohole, Öle, Fette, Fettsäuren und Isocyanate sind ausführlich beispielsweise in der EP-A-158 099 beschrieben, wie beispielsweise im folgenden ausgeführt:

Für die Synthese der Polyester- bzw. Alkyd-urethanharze der Komponente (A) bevorzugte Säurekomponenten sind aliphatische, cycloaliphatische gesättigte oder ungesättigte und/oder aromatische mehrbasische Carbonsäuren, vorzugsweise Di-, Tri- und Tetracarbonsäuren, mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 12 C-Atomen pro Molekül oder deren veresterungsfähige Derivate (z. B. Anhydride oder Ester), z. B. Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydro- und Hexahydrophthalsäureanhydrid, Endomethylentetrahydrophthalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Trimellithsäure und Trimellithsäureanhydrid, Pyromellithsäureanhydrid, Fumarsäure und Maleinsäure. Phthalsäureanhydrid ist die gebräuchlichste Säurekomponente. Die den Polyester- bzw. Alkyd-urethanharzen zugrundeliegenden Polyester- bzw. Alkydharze sollen nicht mehr als 20 Mol.-%, bezogen auf die einkondensierten Polycarbonsäurereste, Fumar- und Maleinsäurereste enthalten.

Für die Synthese der Polyester- bzw. Alkyd-urethanharze der Komponente (A) bevorzugte Alkohole sind

aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Alkohole mit 1 — 15, vorzugsweise 2 — 6 C-Atomen, und 1—6, vorzugsweise 1 — 4, aromatische C-Atome gebundene OH-Gruppen pro Molekül, z. B. Glykole wie Ethylenglykol, Propandiol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,2, -1,3, und -1,4, 2-Ethylpropan-1,2-diol-1,3, 2-Ethylhexandiol-1,3, Neopentylglykol, 2,2-Trimethylpentandiol-1,3, Hexandiol-1,6, Cyclohexandiol-1,2 und -1,4, 1,2- und 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan, Adipinsäure-bis-(ethylenglykolester); Etheralkohole wie Di- und Triethylenglykol, Dipropylenglykol; Dimethylolpropionsäure, oxalkylierte Bisphenole mit zwei C₂—C₃-Oxalkylgruppen pro Molekül, perhydrierte Bisphenole; Butantriol-1,2,4, Hexantriol-1,2,6, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolhexan, Glycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Mannit und Sorbit; kettenabbrechende einwertige Alkohole mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen wie Propanol, Butanol, Cyclohexanol und Benzylalkohol, Hydroxypivalinsäure. Die gebräuchlichsten Alkohole sind Glycerin, Trimethylolpropan, Neopentylglykol und Pentaerythrit.

Für die Herstellung der Polyester- bzw. Alkyd-urethanharze der Komponente (A) bevorzugte Monocarbonsäuren sind aliphatische, cycloaliphatische gesättigte und ungesättigte und/oder aromatische Monocarbonsäuren mit 3—24 C-Atomen pro Molekül wie Benzoesäure, p-tert.-Butylbenzoesäure, Toluylsäure, Hexahydrobenzoesäure, Abietinsäure und Milchsäure.

In den Alkyd-urethanharzen beträgt die Öllänge, berechnet als Triglycerid und bezogen auf das Alkydurethanharz, in der Regel 5 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-%. Die trocknenden oder nicht-trocknenden Fettsäuren, die im allgemeinen 6 bis 24 C-Atome enthalten, können entweder als solche oder in Form ihrer Glycerinester (Triglyceride) eingesetzt werden.

Als bevorzugt sind pflanzliche und tierische Öle, Fette oder Fettsäuren zu nennen, wie z. B. Kokos-, Erdnuß-, Ricinus-, Holz-, Oliven-, Sojabohnen-, Lein-, Baumwollsaatöl, Saffloröl oder -ölsäuren, dehydratisiertes Ricinusöl bzw. -fettsäure, einfach ungesättigte Fettsäuren, Schmalz, Talg und Trane, Tallölsäure sowie synthetische Fettsäuren, die durch Konjugierung oder Isomerisierung aus natürlichen ungesättigten Ölen oder Fettsäuren hergestellt sein können. Bevorzugte gesättigte Fettsäuren sind z. B. Kokosölsäuren, alpha-Ethylhexansäure, Isononansäure (3,4,4-Trimethylhexansäure) sowie Palmitin- und Stearinsäure und synthetische gesättigte verzweigte Fettsäuren.

Das als Zahlenmittel bestimmte Molekulargewicht der Polyester- bzw. Alkyd-urethanharze beträgt beispielsweise 2000 — 10000 (beispielsweise bestimmt durch Gelpermeationschromatographie in THF).

Bevorzugte Isocyanate für die Einführung der Urethangruppen in die Polyester bzw. Alkydharze sind Polyisocyanate mit 4 bis 25, vorzugsweise 4 bis 16, C-Atomen und 2 bis 4, vorzugsweise 2, Isocyanatgruppen pro Molekül, also aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische und aromatische Diisocyanate, wie sie beispielsweise in "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), Bd. 14/2, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, S. 61—70, und von W. Siefken, Liebigs Ann. Chem. 562, 75—136, beschrieben werden, z. B. 1,2-Ethylendiisocyanat, 1,4-Tetramethyldiisocyanat, 1,6-Hexamethyldiisocyanat, 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethyldiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, omega,omega'-Diisocyanatodipropylether, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat, 2,2- und 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan, 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat ("Isophorondiisocyanat"), 2,5- und 3,5-Bis-(isocyanatomethyl)-8-methyl-1,4-methano-decahydronaphthalin, 1,5-, 2,5-, 1,6- und 2,6-Bis-(isocyanatomethyl)-4,7-methano-hexahydroindan, 1,5-, 2,5-, 1,6- und 2,6-Bis-(isocyanato)-4,7-methano-hexahydroindan, Dicyclohexyl-2,4' und -4,4'-diisocyanat, 2,4- und 2,6-Hexahydro-toluylendiisocyanat, Perhydro-2,4'- und -4,4'-diphenylmethandiisocyanat, omega,omega'-Diisocyanato-1,4-diethylbenzol, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 4,4'-Diisocyanato-diphenyl, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dichlordiphenyl, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethoxy-diphenyl, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyl-diphenyl, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-diphenyldiphenyl, 2,4'- und 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, Naphthyl-1,5-diisocyanat, Toluylendiisocyanat, wie 2,4- bzw. 2,6-Toluylendiisocyanat, N,N'-(4,4'-Dimethyl-3,3'-Diisocyanatodiphenyl)-uretdion, m-Xylylen-diisocyanat aber auch die Triisocyanate wie 2,4,4'-Triisocyanato-diphenylether, 4,4',4''-Triisocyanatotriphenylmethan, Tris(4-isocyanatophenyl)-thiophosphat, Tetramethylxylylendiisocyanat, sowie beliebige Gemische dieser Isomeren.

Besonders bevorzugt werden in der Regel die technisch leicht zugänglichen aliphatischen und cycloaliphatischen Polyisocyanate, insbesondere Hexamethyldiisocyanat, 4,4'-Di(isocyanatocyclohexyl)-methan und 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat, sowie das araliphatische Tetramethylxylylendiisocyanat.

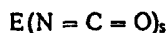
Die Polyester- und/oder Alkydurethanharze der Komponente (A) können beispielsweise hergestellt werden durch Umsetzung der vorstehend zu ihrer Synthese als geeignet genannten Aufbaukomponenten in einem sogenannten Eintopfverfahren, d. h. Polyadditions- und Polykondensationsreaktionen laufen parallel ab. Bevorzugt werden die Polyester- und/oder Alkydurethanharze der Komponente (A) jedoch in einem Mehrstufenverfahren hergestellt, z. B. indem entweder ein Teil der zum Aufbau der Polyester- und/oder Alkydurethanharze der Komponente (A) benötigten Polyisocyanate mit den Säure-, Alkohol- und gegebenenfalls Fettkomponenten umgesetzt wird und anschließend im letzten Reaktionsschritt der verbliebene restliche Teil der Polyisocyanate zugegeben wird, oder besonders bevorzugt wird zunächst ein urethangruppenfreies Polyester- oder Alkydharz aus Säure-, Alkohol- und gegebenenfalls Fettkomponenten aufgebaut, das anschließend mit der kompletten Menge an benötigtem Polyisocyanat umgesetzt wird. Bei Durchführung der letztgenannten besonders bevorzugten Methode kann es günstig sein, wenn die zur Molekulargewichtserhöhung eingesetzten Polyisocyanate in einem vorgeschalteten Reaktionsschritt mit Hydroxycarbonsäuren, wie sie beispielsweise vorstehend in der Beschreibung der zur Synthese der Polyester- und/oder Alkydurethanharze der Komponente (A) bevorzugten Alkohole genannt sind, zu einem isocyanat- und carboxylfunktionellen Preaddukt umgesetzt werden. Dies kann z. B. zur Steuerung der Säurezahl im fertigen Polyester- und/oder Alkydurethanharz der Komponente (A) dienen.

Die wasserverdünnbaren Bindemittel (A) machen 50—100, bevorzugt über 70 Gew.-% des Festharzanteils im erfindungsgemäßen Wasserbasislack aus. Der zu 100 Gew.-% fehlende Festharzanteil wird durch ein oder mehrere wasserunlösliche Aminoplastharze und gegebenenfalls ein oder mehrere blockierte Polyisocyanate der

Vernetzkomponente (B) ausgemacht. Falls die erfindungsgemäßen Überzugsmittel die Vernetzkomponente (B) enthalten, liegt die Grenzgrenze der Komponente (A) bevorzugt bei 95 Gew.-%. Unter Festharz wird hier die Summe aus Bindemittelkomponente (A) und möglicher Vernetzkomponente (B) verstanden, ohne Berücksichtigung von Pastenharzen. Bis zu einem Anteil von 50 Gew.-%, bevorzugt bis zu 25 Gew.-% von (A) können durch wasserverdünnbare Bindemittel wie (Meth)acrylcopolymere, Polyurethanharze und/oder Polyesterharze gebildet werden. (B) kann bis zu einem Anteil von 50 Gew.-%, bevorzugt bis zu 25 Gew.-% durch blockierte Polyisocyanate gebildet werden.

Beispiele für wasserunlösliche Aminoplastharze der Komponente (B) im Sinne der Erfindung sind teilweise oder vollständig mit C₃- bis C₆-Alkoholen veretherte Kondensationsprodukte des Formaldehyds mit Melamin oder Benzoguanamin. Bevorzugte Veretherungsalkohole sind C₄-Alkohole, wie n-Butanol und Isobutanol. Es handelt sich um Vernetzharze, die in einer Vielzahl im Handel erhältlich sind. Eine Auflistung solcher wasserunlöslicher Aminoplastharze ist beispielsweise in Karsten, Lackrohstoffe, Curt R. Vincentz Verlag, 9. Auflage 1992, Seite 276 bis 285 zu finden. Beispiele für solche Vernetzer sind unter den Handelsbezeichnungen Luwipal, Beetle, Setamine, Cymel und Maprenal bekannt. Es kann günstig sein, die wasserunlöslichen Aminoplastharze mit einem organischen Lösemittel auf einen Festkörpergehalt von 20 Gew.-% oder mehr vorzuverdünnen. Als Lösemittel sind beispielsweise solche geeignet, wie sie als mögliche Bestandteile des erfindungsgemäßen Wasserbasislacks später erläutert werden. Dabei sollte der Lösemittelgehalt so gering wie möglich sein, so daß der Gesamtlösemittelgehalt des fertiggestellten wäßrigen Überzugsmittels unter 20 Gew.-%, bevorzugt unter 15 Gew.-%, liegt.

Die Komponente (B) kann ein oder mehrere blockierte Polyisocyanate enthalten. Als solche können z. B. beliebige Di- und/oder Polyisocyanate verwendet werden, bei denen die Isocyanatgruppen mit einer Verbindung umgesetzt worden sind, die aktiven Wasserstoff enthält. Die blockierten Di- und/oder Polyisocyanate reagieren bei erhöhter Temperatur, in der Regel oberhalb von etwa 90°C mit den Filmbildnern. Blockierte Diund/oder Polyisocyanate werden z. B. dadurch hergestellt, daß man ein multifunktionelles Isocyanat mindestens mit einer stöchiometrischen Menge an einer monofunktionellen, aktiven Wasserstoff (Zerewitinoff-Reaktion) enthaltenden Verbindung zweckmäßig bei Temperaturen von 50 bis 80°C umsetzt, wobei gegebenenfalls übliche Katalysatoren, wie basische Katalysatoren, wie tertiäre Amine und/oder geringe Mengen an Zinnsalzen, wie Dibutylzinndilaurat, zugegeben werden können. Als Di- und/oder Polyisocyanate können auch entsprechende isocyanatgruppenhaltige Prepolymere verwendet werden. Die organischen Di- und/oder Polyisocyanate weisen beispielsweise eine mittlere Molmasse von 112 bis 2000, bevorzugt 140 bis 1000, und zweckmäßig eine mittlere Isocyanatfunktionalität von 2 bis 8 auf. Geeignete Polyisocyanate sind beispielsweise Verbindungen der idealisierten Formel



in welcher E für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18, vorzugsweise 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, einen cyclischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen und s für eine Zahl von 2 bis 5, vorzugsweise 2 bis 3, steht.

Typische Beispiele für derartige Polyisocyanate sind Propylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, Dimethylethylendiisocyanat, Trimethylethylendiisocyanat, Pentamethylethylendiisocyanat, Hexamethylethylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, 1,18-Octadecandiisocyanat, Cyclopentandiisocyanat, Cyclohexan-1,3- und 1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Methylcyclohexandiisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan, Perhydro-2,4'- und/oder 4,4'-diphenylmethandiisocyanat. Besonders bevorzugt werden großtechnisch erzeugte Diisocyanate wie Hexandiisocyanat, Isophorondiisocyanat oder Dicyclohexylmethan-diisocyanat. Außer den beispielhaft genannten, niedermolekularen Polyisocyanaten können auch die in der Polyurethanchemie bekannten höhermolekularen Isocyanat-Polymere auf Basis urethangruppenfreier Polyisocyanate und höhermolekularer Polyhydroxyverbindungen als Polyisocyanatkomponente eingesetzt werden. Zweckmäßig werden hierbei (n + 1) Mol der oben beschriebenen Diisocyanate mit n Mol einer gegenüber Isocyanat reaktiven difunktionellen Verbindung bei Temperaturen von zweckmäßig 50 bis 120°C in der Schmelze oder in Gegenwart inerten Lösemittels umgesetzt, die sowohl niedermolekular als auch hochmolekular mit einer Molmasse von 62 bis 1000, sein können. Arbeitet man mit einem Überschuß an Diisocyanat, so muß das überschüssige Isocyanat wieder abdestilliert werden. Als niedermolekulare Dialkohole werden zweckmäßig die verschiedenen Isomere von linearen, verzweigten und cyclischen Kohlenstoffverbindungen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen und zwei sekundären und/oder primären Hydroxylgruppen verstanden. Typische Beispiele hierfür sind Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Trimethylhexandiol, Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester. Geeignete höhermolekulare Polyhydroxyverbindungen sind auch die aus der Polyurethanchemie bekannten Polyesterdiole, Polycaprolactondiole, Polycaprolactamdiole, Polycarbonatdiole, Polyurethandiole und Polyglykoletherdiole. Verwendet werden können auch langkettige primäre und sekundäre Diamine, wie Hexandiamin-1,6, Addukte von 2 Mol Glycidylether oder Glycidylester an Hexandiamin, N,N'-Cyanethylethylendiamin oder Bis-N,N'-Cyanethylpolyoxypropylendiamin.

Als Polyisocyanate sind besonders gut die sogenannten "Lackpolyisocyanate" geeignet, die aus bekannten Diisocyanaten hergesellt werden. So entsteht aus Hexandiisocyanat und Wasser das Tris-(6-isocyanatohexyl)biuret. Durch Trimerisation von Hexandiisocyanat erhält man Tris-(6-isocyanatohexyl)isocyanurat, gegebenenfalls im Gemisch mit seinen höheren Homologen, sowie weiteren aus Isophorondiisocyanat aufgebauten Isocyanuratgruppen aufweisenden Polyisocyanaten. Sehr gut einsetzbare Isocyanate sind auch die Urethangruppen aufweisenden Polyisocyanate, die beispielsweise durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an Diisocyanat mit einfachen, mehrwertigen Alkoholen der Molmasse 62 bis 300, insbesondere Trimethylolpropan und gegebenenfalls destillative Entfernung des nicht umgesetzten Diisocyanatüberschusses erhalten werden können. So

werden beispielsweise blockierte Triisocyanate oder blockierte höhermolekulare Reaktionsprodukte von Triisocyanaten mit Dialkoholen bevorzugt. Bei dieser Umsetzung werden in etwa maßig ungefähr folgende Molverhältnisse eingehalten: Triisocyanat : Diol : Schutzgruppe wie $y : (y-1) : (y+2)$, wobei $y = 1$ bis 6, bevorzugt 2 bis 3 ist. Mittel, die die Isocyanate blockieren, enthalten nur eine einzige Amin-, Amid-, Imid-, Lactam-, Thio- oder Hydroxylgruppe. Im allgemeinen werden flüchtige, aktiven Wasserstoff enthaltende Verbindungen mit niedrigen Molmassen, vorzugsweise von nicht mehr als 300, mehr bevorzugt von nicht mehr als 200, verwendet.

So haben sich beispielsweise bewährt: aliphatische oder cycloaliphatische Alkohole, wie n-Butanol, 2-Ethylhexanol, Cyclohexanol, Phenole, tertiär-Butylphenole, Dialkylaminoalkohole wie Dimethylaminoethanol, Oxime wie Methylethylketoxim, Lactame wie epsilon-Caprolactam oder Pyrrolidon-2, Imide wie Phthalimid oder N-Hydroxy-maleinimid, Hydroxyalkylester, Malonsäure- oder Acetessigsäureester.

Es werden aber auch beta-Hydroxyglykole oder -glykolether und Glykolamide empfohlen. Oxime und Lactame sind als Verkappungsmittel von besonderem Interesse. Zur Blockierung können auch mehr als eine Art von Schutzgruppe, bevorzugt solche mit unterschiedlicher Reaktivität, verwendet werden. Es ist so beispielsweise möglich, ein Gemisch von zwei oder mehreren unterschiedlich blockierten Polyisocyanate zu verwenden oder ein Polyisocyanat einzusetzen, das mit zwei oder mehreren unterschiedlichen Schutzgruppen blockiert ist.

Neben den Komponenten (A) und (B) enthält der erfindungsgemäße Wasserbasislack mindestens ein anorganisches und/oder organisches farb- und/oder effektgebendes Pigment und gegebenenfalls zusätzlich mindestens einen Füllstoff.

Beispiele für effektgebende Pigmente sind Metallpigmente, z. B. aus Aluminium, Kupfer oder anderen Metallen; Interferenzpigmente wie z. B. metalloxidbeschichtete Metallpigmente, z. B. titandioxidbeschichtetes Aluminium, beschichtete Glimmer wie z. B. titandioxidbeschichteter Glimmer und Graphiteffektpigmente. Beispiele für farbgebende Pigmente und Füllstoffe sind Titandioxid, mikronisiertes Titandioxid, Eisenoxidpigmente, Ruß, Siliciumdioxid, Bariumsulfat, mikronisierter Glimmer, Talkum, Kaolin, Kreide, Azopigmente, Phthalocyaninpigmente, Chinacridonpigmente, Pyrrolpyrrolpigmente.

Die Effektpigmente werden im allgemeinen in Form einer handelsüblichen Paste vorgelegt, gegebenenfalls mit bevorzugt wasserverdünnbaren, organischen Lösemitteln und Additiven versetzt und danach mit der wäßrigen Komponente (A) unter Scheren vermischt. Pulverförmige Effektpigmente werden zunächst mit bevorzugt wasserverdünnbaren organischen Lösemitteln und Additiven zu einer Paste verarbeitet. Es ist darauf zu achten, daß die plättchenförmigen Effektpigmente beim Vermischen nicht mechanisch beschädigt werden.

Farbpigmente und/oder Füllstoffe werden im allgemeinen in einem Teil der wäßrigen Komponente (A) angerieben. Bevorzugt kann das Anreiben auch in einem speziellen wasserverdünnbaren Pastenharz geschehen. Ein Beispiel für ein im erfindungsgemäßen Wasserbasislack bevorzugt einsetzbares Pastenharz auf Polyurethanbasis findet sich in der DE-A-40 00 889. Das Anreiben geschieht in üblichen, dem Fachmann bekannten Aggregaten. Danach wird mit dem restlichen Anteil der wäßrigen Komponente (A) oder des wäßrigen Pastenharzes zur fertigen Farbpigmentanreibung komplettiert.

Wie eingangs erwähnt, beträgt das Gewichtsverhältnis von Pigment zu Bindemittel plus gegebenenfalls vorhandenem Vernetzer in dem erfindungsgemäßen Überzugsmittel 0,03 : 1 bis 3 : 1. Sind in dem Überzugsmittel Pastenharze vorhanden, so addieren sich diese zu Bindemittel plus gegebenenfalls vorhandenem Vernetzer.

Der erfindungsgemäße Wasserbasislack enthält Basen als Neutralisationsmittel. Beispiele sind Ammoniak oder organische Amine wie Triethylamin, N-Methylmorpholin, Aminoalkohole wie Dimethylisopropanolamin, Dimethylethanolamin, 2-Amino-2-methylpropanol-1.

Der erfindungsgemäße Wasserbasislack kann übliche, bevorzugt wasserverdünnbare, Lösemittel enthalten. Sie können aus der Herstellung der Bindemittel stammen oder sie werden separat zugegeben. Beispiele sind Alkohole, z. B. Monoalkohole, wie Butanol, n-Propanol, Isopropanol; Etheralkohole, z. B. Butoxyethanol, Ethoxypropanol, Butoxypropanol, Methoxypropanol; Dialkohole, wie Glykole, z. B. Ethylenglykol; Trialkohole, wie Glycerin; Ketone, z. B. Aceton, Methylethylketon; N-Methylpyrrolidon; Ether, z. B. Dipropylenglykoldimethylether.

Über die Auswahl der Lösemittel können der Verlauf sowie die Viskosität des Überzugsmittels als auch dessen Applikationsverhalten, wie z. B. das Abdunstverhalten, wie z. B. das Abdunstverhalten, in dem Fachmann geläufiger Weise beeinflußt werden.

Weiterhin kann der erfindungsgemäße Wasserbasislack rheologiesteuernde Mittel enthalten. Beispiele dafür sind Polymerelementen, wie sie beispielsweise in der EP-A-0 038 127 beschrieben sind, anorganische Schichtsilikate, z. B. Aluminium-Magnesium-Schichtsilikate, Natrium-Magnesium-Schichtsilikate und Natrium-Magnesium-Fluorlithium-Schichtsilikate des Montmorillonittyps, Assoziativverdicker, z. B. auf Polyurethanbasis oder Zellulosebasis, Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid, synthetische Polymere mit ionischen Gruppen wie z. B. Poly(meth)acrylsäure.

Weiterhin kann der erfindungsgemäße Wasserbasislack lackübliche Additive mit Ausnahme von Emulgatoren enthalten wie z. B. Netzmittel, Entschäumer, Katalysatoren, Antiabsetzmittel, Verlaufsmittel, Lichtschutzmittel, Antischaummittel.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Wasserbasislackes kann z. B. durch Vermischen in beliebiger Reihenfolge der wäßrigen Komponente (A) mit der Vernetzerkomponente (B) und einer wäßrigen Effektpigmentmischung und/oder einer wäßrigen Farbpigmentanreibung erfolgen. Rheologiesteuerer, Lösemittel, Additive, Neutralisationsmittel können anschließend zur Komplettierung zum fertigen Wasserbasislack zugemischt werden oder sie sind Bestandteil der Effektpigmentmischung und/oder der Farbpigmentanreibung und/oder der wäßrigen Harzkomponente (A). Zur Einstellung der Spritzviskosität kann anschließend deionisiertes Wasser zugemischt werden.

Der erfindungsgemäße Wasserbasislack kann auch in der Form sogenannter Module bereitgestellt werden,

der roten Pigmentpaste aus Beispiel 9 eingesetzt.

Herstellung von Mehrschichtlackierungen

Beispiel 15

5

Die Wasserbasislacke aus den Beispielen 10–14 werden auf übliche, phosphatierte und durch kathodische Tauchlackierung und mit Füller vorbeschichtete Karosseriebleche durch Spritzen aufgebracht. Dies geschieht im Falle der Metallicbasislacke in einer Trockenschichtdicke von 15 µm, im Falle der Unibasislacke in einer Trockenschichtdicke von 30 µm. Nach der Applikation wird bei Raumtemperatur 10 Min. abgelüftet und anschließend 10 Minuten bei 80°C vorgetrocknet. Anschließend wird ein handelsüblicher, melaminharzhärtender Autoserienklarlack auf Acrylatharzbasis in einer Trockenschichtdicke von 35 µm überlackiert und 18 Minuten bei 120°C (Objekttemperatur) getrocknet.

Die erhaltenen Mehrschichtlackierungen wurden nach DIN 50017 hinsichtlich ihrer Schweißwasserbeständigkeit (240 Stunden, 40°C) und hinsichtlich des Metalleffektes (im Falle der Effektlackierung) visuell beurteilt.

Mehrschicht- lackierung	Metalleffekt	Schweißwasserbeständigkeit
Beispiel 10	0	+
Beispiel 11 (Vergleich)	0	0
Beispiel 12	0	+
Beispiel 13	+	++
Beispiel 14		++

Visuelle Beurteilung: 0 wie Standard (Vergleichsbeispiel 11)
 + besser als Standard
 ++ wesentlich besser als Standard

Patentansprüche

- Emulgatorfreies, wäßriges Überzugsmittel, zur Herstellung von Basislackschichten bei Mehrschichtlackierungen, mit einem Festkörpergehalt von 10 bis 50 Gew.-% und einem Gehalt an organischen Lösemitteln unter 20 Gew.-%, enthaltend als Bindemittel eine Kombination von:
 - 50 bis 100 Gew.-% eines oder mehrerer wasserverdünnter Bindemittel, bei denen es sich zumindest zu 50 Gew.-% (bezogen auf das Festkörpergewicht der Harze der Komponente A) um ein oder mehrere wasserverdünnter Polyesterurethanharze und/oder Alkydurethanharze mit einer Säurezahl von 10 bis 100 und einer Hydroxylzahl von bis zu 150, und beim Rest um ein oder mehrere wasserverdünnter (Meth)acrylpolymere, Polyurethanharze und/oder Polyesterharze handelt, wobei die Harze jeweils in mit Basen teilweise oder vollständig neutralisierter Form vorliegen, mit
 - 50 bis 0 Gew.-% eines oder mehrerer Vernetzer für die Harze der Komponente A), bei denen es sich zumindest zu 50 Gew.-% (bezogen auf das Festkörpergewicht der Vernetzer der Komponente B) um ein oder mehrere wasserunlösliche Aminoplastharze und beim Rest um ein oder mehrere blockierte Polyisocyanate handelt,
 sowie mit einem Gehalt an einem oder mehreren Pigmenten und gegebenenfalls lacküblichen Additiven, wobei das Gewichtsverhältnis von Pigmenten zu Bindemitteln plus gegebenenfalls vorhandenem Vernetzer bei 0,03 : 1 bis 3 : 1 liegt.
- Überzugsmittel nach Anspruch 1, worin die Komponenten A) und B) im Verhältnis von 70 bis 95 Gew.-% A) zu 30 bis 5 Gew.-% B) vorhanden sind.
- Überzugsmittel nach Anspruch 1 oder 2, worin die wasserunlöslichen Aminoplastharze der Komponente B) ein oder mehrere, teilweise oder vollständig mit C₃ bis C₆-Alkoholen veretherte Kondensationsprodukte des Formaldehyds mit Melamin oder Benzoguanamin sind.
- Verfahren zur Mehrschichtlackierung durch Aufbringen eines pigmentierten Überzugsmittels als Basislackschicht auf ein Substrat und anschließendes Überlackieren mit einem Klarlack, dadurch gekennzeichnet, daß man als Überzugsmittel für die Basislackschicht eines nach einem der Ansprüche 1 bis 3 aufträgt.
- Verwendung der Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, zur Herstellung von Basislackschichten bei Mehrschichtlackierungen.